

0-794870

На правах рукописи



Степанов Сергей Викторович

**КОМПЛЕКСНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ ТВЕРДЕНИЯ ЦЕМЕНТНЫХ
БЕТОНОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО АЛЮМОШЛАМА**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Хозин Вадим Григорьевич

Официальные оппоненты: Тараканов Олег Вячеславович
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Кадастр
недвижимости» ФГБОУ ВПО «Пензенский
государственный университет архитектуры и
строительства»

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000807407

Вдовин Евгений Анатольевич
кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой «Изыскание и
проектирование автомобильных дорог»
ФГБОУ ВПО КазГАСУ

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет» г. Уфа

Защита состоится «14» мая 2012 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г. Казань, ул. Зеленая, 1, КазГАСУ, ауд. 3-203 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета.

Автореферат разослан «11» апреля 2012 года

Ученый секретарь
диссертационного совета

Л.А.Абдрахманова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Цементный бетон является главным конструкционным материалом в строительстве. Одним из его немногих недостатков является медленный набор прочности, ускорить который можно прогревом. Поэтому тепловлажностная обработка (ТВО) бетонных и железобетонных изделий и конструкций пока остается необходимым (и самым продолжительным) технологическим переделом их производства. Однако ТВО – процесс металло- и энергоемкий, поэтому стремление к безпрогревной технологии бетона привело к появлению химических добавок ускоряющего действия. Причем индивидуальные добавки ныне уже малоэффективны, и потому большее предпочтение отдается добавкам полифункциональным.

В качестве сырьевой базы для получения химических добавок при производстве строительных материалов весьма привлекательны малотоннажные побочные продукты и отходы различных отраслей промышленности (химической, микробиологической и др.) и, в том числе, гальванические шламы. Водные суспензии и растворы – отходы гальванопроизводства после нейтрализации направляют на захоронение, так как их переработка для самого производителя обременительна. На сегодняшний день в строительной индустрии используется весьма незначительная часть гальванических шламов, хотя технологически они являются наиболее «подготовленными», поскольку представляют собой высокодисперсные продукты. Одним из таких отходов являются шламы гальванической обработки профильно-погонажных и других изделий из алюминиевых сплавов в некоторых отраслях промышленности. Наличие в их составе оксидов, гидроксидов и сульфатов алюминия и других металлов обуславливает целесообразность их использования в качестве основы для получения добавок полифункционального действия в цементные бетоны. До сих пор гальванические шламы алюминиевых сплавов – назовем их гальванические алюмошламы – в этом качестве не использовались.

Цель исследования: разработка состава и способа получения комплексного ускорителя твердения цементных бетонов на основе шлама гальванообработки алюминиевых изделий.

Для ее достижения были поставлены следующие задачи:

- 1) обосновать возможность эффективного применения гальванического алюмошлама в цементных бетонах;
- 2) исследовать химические процессы взаимодействия гальванического алюмошлама с портландцементами и его влияние на структурообразование цементного камня;
- 3) подобрать состав комплексного ускорителя твердения и исследовать его влияние на технологические свойства бетонных смесей и эксплуатационно-технические свойства бетона;

4) разработать способ изготовления комплексного ускорителя твердения бетона на основе гальванического алюмошлама.

Научная новизна.

- Установлено, что добавка гальванического алюмошлама ускоряет набор прочности цементного камня, что вызвано увеличением доли этtringита в ранние сроки его твердения и уменьшением доли портландита, как в ранние (1-е сутки), так и в поздние сроки (28-е сутки);
- Выявлен синергизм совместного влияния гальванического алюмошлама с суперпластификатором С-3 на скорость твердения цементного теста, проявляющийся в том, что их бинарная смесь в соотношении 2:1 позволяет ускорить твердение цементных бетонов в возрасте первых 16 часов и первых суток в 3 и 2,2 раза, соответственно. Причиной этого эффекта является возрастание концентрации сульфат – ионов в цементном тесте в связи с уменьшением содержания в нем воды при пластификации;
- Выявлено полифункциональное влияние комплексного ускорителя твердения цементных бетонов на основе гальванического алюмошлама и суперпластификатора на технологические свойства бетонных смесей и эксплуатационно-технические свойства бетонов, проявляющиеся в снижении водопотребности смеси на 20-25%, повышении прочности бетона при сжатии: через 16 часов на 200% и через сутки на 130% (обусловленное ускоренным образованием этtringита), а также в увеличении морозостойкости (на 2 марки) и водонепроницаемости (на 2-3 ступени).

Практическая значимость работы заключается:

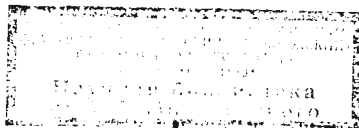
- в разработке состава нового комплексного ускорителя твердения на основе гальванического алюмошлама, добавка которого в количестве 3% от массы цемента позволяет достичь высоких показателей прочности бетона, как в раннем возрасте, так и в марочном, увеличить долговечность и экономическую эффективность производства и применения бетонных изделий;

- в разработке нормативной документации (ТУ и технологического регламента) для производства комплексного ускорителя твердения цементных бетонов.

Внедрение результатов.

Результаты проведенных исследований использованы при выпуске опытно-промышленной партии тротуарной плитки класса по прочности В30 на производственной базе ООО «Эльбрус-К» (г.Казань).

Теоретические положения диссертационной работы, а также результаты экспериментальных исследований внедрены в учебный процесс подготовки инженеров по специальности 270106 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций».



Апробация работы.

Представленные в диссертации результаты исследований докладывались на: ежегодных научно-технических конференциях КазГАСУ (Казань, 2008-2011гг.), XV Академических чтениях РААСН «Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии» (Казань, 2010г.), международном семинаре-конкурсе молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей (Москва, 2010г.), всероссийской научно-практической конференции «Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблемы и перспективы развития» (Челябинск, 2010г.), республиканском конкурсе научных работ студентов и аспирантов на соискание премии им. Н.И. Лобачевского (Казань, 2011г.), всероссийском молодежном инновационном форуме Селигер-2010. Выигран грант в конкурсе инновационных проектов «Идея-1000» в номинации «Молодежный инновационный проект», автор является победителем Молодежного Научно-Инновационного Конкурса («УМНИК-2008»), победителем конкурса научных работ среди студентов и аспирантов на соискание премии имени Н.И. Лобачевского (Казань, 2011г.), победитель программы «Старт - 2011» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 работ (в т.ч. 2 научные статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ). Подана заявка на изобретение: «Способ получения комплексного ускорителя твердения цементных бетонов» (№ 2011116660 от 28.04.2011).

Структура и объем работы. Диссертация включает введение, пять глав, общие выводы, список использованных источников из 127 наименований и приложения. Диссертация изложена на 151 страницах, содержат 33 таблицы, 47 рисунков.

Автор благодарит к.т.н., доц. Морозова Н.М. за соруководство при выполнении диссертационного исследования и сотрудников кафедры ТСМИК за внимание и помощь при выполнении исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна работы и ее практическая значимость, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе сделан анализ литературных данных о методах ускорения твердения бетонов, опыте применения химических добавок в технологии бетона и возможностях использования гальванических шламов в производстве строительных материалов.

Для того чтобы сократить сроки распалубки железобетонных конструкций и ускорить их нагружение, строители всегда стремятся ускорить твердение бетона. В настоящее время известны и применяются следующие методы ускорения твердения бетона:

- использование специальных быстротвердеющих цементов или активация рядовых портландцементов путем домола (ТМЦ);
- применение жестких бетонных смесей с низким В/Ц и эффективное их уплотнение;
- применение различных видов тепловой обработки;
- введение в состав бетонной смеси химических ускорителей твердения.

Одним из наиболее гибких и эффективных способов регулирования процесса созревания бетона уже давно является введение в его состав на стадии изготовления модификаторов органической и неорганической природы.

Вопросами ускорения твердения цементных систем с помощью химических добавок занимались многие отечественные и зарубежные ученые: П.А.Ребиндер, С.А. Миронов, Б.Г. Скрамтаев, П.П. Будников, О.П. Мчедлов-Петросян, В.Б. Ратинов, А.В. Ушеров-Маршак, Т.И. Розенберг, О.С. Волков, В.С. Рамачандран, Ю.М. Бутт, В.Г. Батраков, В.В. Тимашев, В.В. Ушаков, В.Г. Хозин, О.В. Тараканов, А.И. Вовк, В.С. Изотов, Л.И. Касторных и другие.

Высокоэффективным и давно известным ускорителем твердения цемента является хлорид кальция. Однако, ионы хлора вызывают интенсивную коррозию арматурной стали, а эффективных ингибиторов этого процесса пока не существует. Поэтому применение CaCl_2 ограничено в обычном железобетоне, а в преднапряженных конструкциях вообще запрещено. С введением нового евростандарта на производство железобетонных изделий и конструкций (EN 206-1) в большинстве стран использование хлорида кальция в армированных изделиях резко ограничено, а в некоторых странах запрещено. Исходя из этого, особый интерес представляют добавки на бесхлоридной основе, например сульфаты металлов, и другие, не вызывающие коррозии стальной арматуры в бетоне. Анализ литературных данных показал, что особый интерес представляет алюмосодержащие добавки.

В связи с этим, все большее применение в производстве строительных материалов находят побочные промышленные продукты и техногенные отходы, как их функциональные компоненты. Внимание исследователей привлекают шламы, а именно, гальванические, образующиеся после обезжизнения заводских стоков ряда металлообрабатывающих предприятий. Их применению в строительных материалах, в частности цементных бетонах, посвящены работы Тараканова О.В., Яковлева С.В., Виноградова С.С., Генцлер И.В., Войтовича В.А. и других.

Переработка гальванических шламов для предприятий, их образующих, обременительна, поэтому после нейтрализации они направляются на захоронение. Шламы, содержащие оксиды, гидроксиды, сульфаты металлов в различных соотношениях можно использовать в строительных материалах, в частности, в производстве химических добавок в цементные бетоны. Одним из таких отходов является алюмосодержащий гальванический шлам.

Анализ литературных источников и опыта применения добавок в бетоны показал, что во многих практически важных случаях наиболее перспективными являются комплексные добавки полифункционального действия, как уже известные, так и новые, разрабатываемые с использованием промышленных отходов. При этом необходимо учитывать, что монодобавки, наряду с положительным, оказывают зачастую и отрицательное влияние на свойства бетонов и растворов, что снижает их эффективность. Например, применение пластифицирующих добавок, значительно увеличивающих подвижность бетонных и растворных смесей, может вызвать недопустимое снижение прочности бетона и раствора. С помощью различных монодобавок можно существенно понизить температуру замерзания воды в бетонных смесях, но отдельные из них (например, поташ) чрезмерно ускоряют схватывание цементного теста и вызывают коррозию стали. Поэтому для обеспечения эффективности применения химвдобавок целесообразно разрабатывать комплексные полифункциональные продукты, с возможными эффектами синергизма их влияния как на технологические свойства бетонных смесей, так и на технические свойства отвердевшего бетона.

Во второй главе приведены характеристики примененных в работе объектов и методов исследования.

Использованы портландцементы: ПЦ500Д0 и ССПЦ 400Д20 Вольского цементного завода, ПЦ 400Д20 Ульяновского цементного завода, Цем II/A-П42,5Н Мордовского цементного завода, кварцевый песок Камского месторождения ПО «Нерудматериалы», удовлетворяющий требованиям ГОСТ 8736-93. Химические добавки: суперпластификатор С-3 (Россия), гиперпластификатор Melflux 2641F (Германия); ускорители твердения: сульфат натрия, сульфат калия, хлорид натрия, хлорид кальция; комплексные ускорители Гексалит, Реламикс, Лигнопан Б-2; алюминатные добавки: оксид алюминия, гидроксид алюминия, гальванический шлам ГШ-1 производства алюминиевых мебельных профилей (ООО «Рослаг.Наб.Челны»), гальванический шлам ГШ-2 производства алюминиевых деталей самолетов (г.Казань КАПО им.Горбунова).

Измельчение гальванического алюмошлама осуществлялось в лабораторной пружинной мельнице. Удельную поверхность определяли с помощью прибора ПСХ-12. Дисперсный состав гальванического шлама определялся с помощью лазерного анализатора размера частиц Horiba LA950.

Нормальную густоту и сроки схватывания цемента оценивали по ГОСТ 310.3-76. Пластическую прочность цементного теста определяли на коническом пластометре конструкции Ребиндера. Скорость изменения температуры при гидратации цемента определяли в соответствии с ГОСТ 310.5-88, контракцию цементного теста - по методу В.В. Некрасова.

Фазовый состав новообразований цемента определяли на рентгеновском дифрактометре D8ADVANCE (фирма Bruker).

Плотность, пористость, влажность, водопоглощение бетона определяли в соответствии с методиками ГОСТ 12730.0-78 – ГОСТ 12730.4-78. Параметры пористости бетона - по кинетике водопоглощения (ГОСТ 12730.3-78). Прочность при сжатии и изгибе определяли согласно методике ГОСТ 310.4-81. Морозостойкость песчаного бетона оценивали по ГОСТ 10060.2-95, водонепроницаемость экспресс - методом с помощью прибора Агама-2РМ.

В третьей главе исследованы свойства гальванического алюмошлама, проведен выбор компонентов комплексного ускорителя твердения и оптимизирован его состав. В качестве ускоряющего компонента взят гальванический шлам ГШ-1, в качестве пластифицирующих: суперпластификаторы С-3 и Melflux 2651F.

Оценка эффективности ускорителей твердения производилась по изменению нормальной густоты, сроков схватывания, а также по изменению прочности цементного камня в первые и 28-е сутки твердения. Наибольшее ускорение схватывания цементного теста наблюдается при добавлении хлорида кальция (начало - через 45 минут, конец - 1 час 10 минут), сульфата калия (начало - 40 минут, конец - 1 час 50 минут) и гальванического шлама ГШ-1 (начало - 1 час, конец - 1 час 55 минут). По эффекту упрочнения в раннем (1 сутки) и нормативном (28 суток) возрасте ГШ-1 незначительно уступает самому эффективному ускорителю - хлориду кальция; в 1 сутки - 63,7 МПа и 68,0 МПа, 28 суток – 95,5 МПа и 95 МПа, соответственно. Но, как известно, хлорид кальция вызывает коррозию арматуры, поэтому его реальное применение весьма ограничено. Остальные соли по эффекту ускорения уступают гальваническому шламу.

В сравнении с другими алюминатными добавками, в частности, с оксидом алюминия и шламом с завода им. Горбунова ГШ-2, алюмошлам ГШ-1 гораздо значительно сокращает сроки схватывания и повышает прочность цементного камня в 1-е сутки и в марочном возрасте. Поэтому в дальнейшем исследования проводились со шламом ГШ-1 фирмы «РОСЛА». По эффекту ускорения твердения цементного камня оптимальной дозировкой шлама является 2% от массы цемента.

Использованный в работе гальванический алюмошлам ГШ-1 представляет собой пастообразный отход, получаемый в результате обработки алюминиевых профилей методом анодирования. Химический состав этого шлама представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав гальванического алюмошлама ГШ-1

Оксиды	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП/1000
Содержание в %	0,61	0,01	55,47	0,13	<0,01	1,52	1,06	1,90	<0,01	0,05	9,47	29,78

Методом ИК-спектроскопии показано, что алюминаты в гальваническом алюмошламе ГШ-1 представлены смесями, состоящими из оксида, гидроксида и сульфата алюминия в соотношении Al₂O₃: Al(OH)₃: Al₂(SO₄)₃ - 15:25:60 весовых частей. Водосодержание гальванического алюмошлама, определенное

по ГОСТ 8735-88, составило 84,3%. Гальванический алюмошлам в пастообразном виде представляет собой нестабильную систему, которая с течением времени расслаивается, поэтому целесообразно его предварительно высушивать и размалывать. Кривые распределения частиц по размерам (РЧР) исходного шлама имеют бимодальный характер со средним размером частиц 70 мкм. Средний размер частиц размолотого ГШ-1 составляет 32 мкм. Помол производили в пружинной мельнице в течении 2-х минут совместно с суперпластификатором С-3, до удельной поверхности 700-750 м²/кг. Дальнейшее увеличение времени помола не приводит к существенному увеличению удельной поверхности. Тем самым, способ получения комплексного ускорителя твердения будет заключаться в предварительной сушке алюмошлама до постоянной массы и дальнейшем совместном помоле с суперпластификатором до удельной поверхности 700-750 м²/кг.

Учитывая, что нормальная густота цементного теста с добавлением алюмошлама, обладающего высокой удельной поверхностью, резко возрастает, целесообразно для компенсирования повышенной водопотребности вводить водоредуцирующий суперпластификатор. Введенный в состав цемента суперпластификатор С-3 в количестве 1%, (табл. 2 состав 3) позволяет снизить водопотребность на 22% относительно бездобавочного состава №1; такой же водоредуцирующий эффект достигается за счет введения гиперпластификатора Melflux 2651F в количестве 0,2% (состав 5). Увеличение содержания гиперпластификатора Melflux 2651F до 1% приводит к снижению нормальной густоты на 48%, но при этом существенно увеличиваются сроки схватывания. В дальнейшем, для оценки роли суперпластификаторов при совместном применении с алюмошламом выбраны дозировки с равным водоредуцирующим эффектом, т.е. 0,2% от массы цемента для добавки Melflux2651F и 1% - для С-3.

Если проанализировать набор прочности цементного камня в первые часы и сутки твердения (табл. 2), то видно, что оптимальной дозировкой С-3 (состав 5) является 1%, так как при этом достигается наибольшее увеличение прочности в первые 12 часов твердения, в 3 раза больше прочности бездобавочного состава №1, в отличие от добавки Melflux (состав 9).

Таблица 2

Составы и прочность цементного камня

№	Цемент, г	Вода, мл	С-3, %	Melflux, %	ГШ, %	В/Ц	Прочность на сжатие, МПа			
							12 часов	16 часов	1 сутки	28 суток
1	500	120	-	-	-	0,24	14,9	27,1	38,2	86
2		100	0,8	-	-	0,20	13,6	31,9	43,4	100
3		95	1	-	-	0,19	12,1	28,1	46,9	103
4		103	0,8	-	2	0,21	31,1	41,1	50,9	102
5		101	1	-	2	0,20	37,7	45	54,1	108
6		100	-	0,1	-	0,20	13,1	29,8	41,2	94,0
7		96	-	0,2	-	0,19	12,9	26,7	37,2	100
8		104	-	0,1	2	0,21	35,8	43,1	52,3	96
9		101	-	0,2	2	0,20	33,7	41,7	51,7	106

Так как гидратация цемента является экзотермическим процессом, то ускорение твердения проследили и по изменению температуры цементного теста после затворения водой.

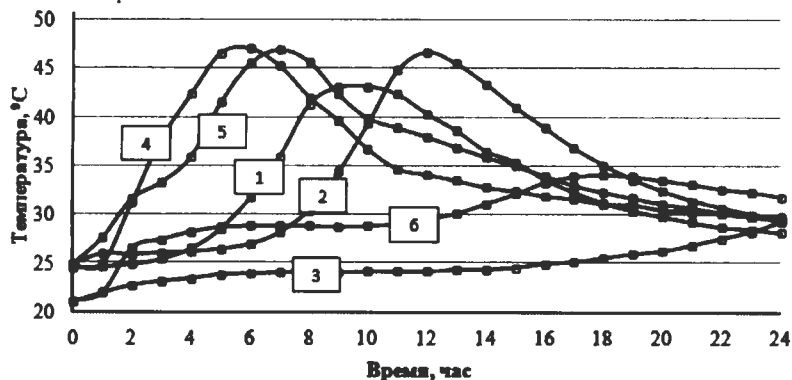


Рис.1 Кинетика температуры гидратации цемента
1-контрольный, 2-С-3 (1%), 3-Melflux 2651F (0,2%), 4-ГШ (2%), 5- С-3 (1%)+ ГШ (2%), 6- Melflux 2651F (0,2%)%+ ГШ (2%).

Введение в цемент ГШ-1(рис.1 кр. 4 и 5) смещает пик кинетики температуры гидратации на 5 часов влево по временной оси, и увеличивает его температуру на 5 °С относительно контрольного состава. Введение пластифицирующих добавок замедляет тепловыделение, наибольшее замедление наблюдается при использовании поликарбоксилатной добавки (кр.6). Введение ГШ-1 в состав пластифицированного цементного теста также смещает пик температуры влево, особенно это заметно при совместном использовании шлама с С-3 (кр.5). В этих случаях достигается максимальная температура и пик тепловыделения.

Интенсификация гидратации цемента также была оценена и по изменению контракции цемента по методике Некрасова В.В. Наименьшую контракцию имеют составы цементного теста с добавками, так как они осаждаются на частицах цемента и препятствуют его гидратации. Использование в качестве добавки только ГШ увеличивает контракционную усадку цементного камня в 1,7 раза. Введение комплексной добавки позволяет снизить контракцию на 30-40%. Снижение таких деформаций в цементном камне способно в дальнейшем увеличить его прочность. Эти процессы сопровождают процессы структурообразования цемента. Исследования процесса структурообразования цементных паст комплексной добавкой и с отдельными её компонентами проводились с помощью конического пластометра (рис.2).

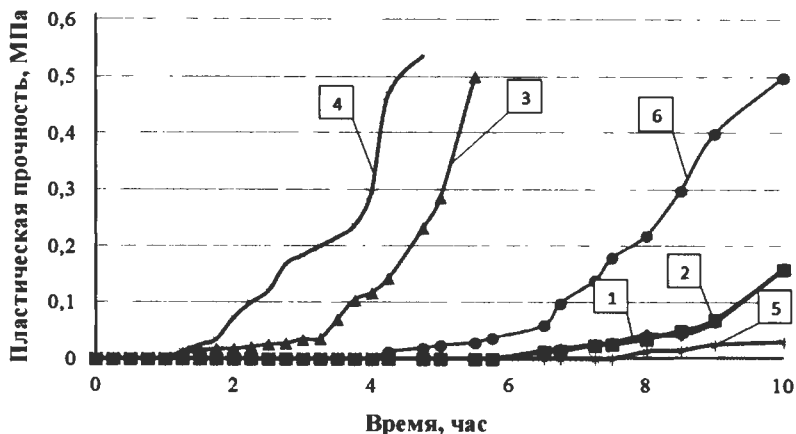


Рис.2 Кинетика набора пластической прочности модифицированного цементного теста

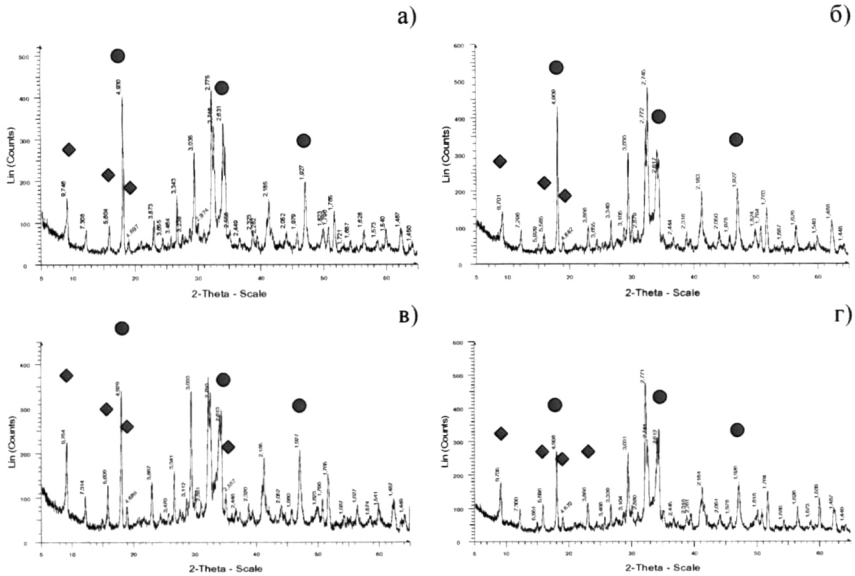
1 - контрольный, 2 - С-3 (1%), 3 – ГШ-1 (2%), 4 - С-3 (1%) + ГШ-1 (2%), 5 - Melflux 2651F (0,2%), 6 - Melflux 2651F (0,2%) + ГШ-1 (2%).

Как видно из пластометрических кривых, введение ГШ-1 (кр.3) и комплексного ускорителя твердения на основе ГШ-1 (кр.4) сильно сокращает индукционный период нарастания пластической прочности. Первый период – период коагуляционного структурообразования у цемента с ГШ-1 заканчивается через 3-3,5ч, в то время как у контрольного состава (кр.1) и состава с С-3 (кр.2) этот период заканчивается через 7-8ч. Наиболее интенсивное сокращение коагуляционного периода структурообразования наблюдается при совместном использовании гальванического шлама с суперпластификатором С-3 (кр.4).

Ускорение твердения цементного камня с гальваническим шламом обусловлено образованием этtringита. Так как содержание сульфата алюминия максимально в ГШ-1, то он и оказывает наибольший вклад в его образование.

По результатам обработки рентгенограмм (рис.3) можно сказать, что введение в цемент гальванического алюмошлама ГШ-1 приводит к увеличению содержания этtringита в первые сутки твердения на 15 % относительно бездобавочного состава, введение же комплексной добавки (ГШ-1+С-3), далее ГШС, позволяет увеличить количество этtringита на 60% относительно состава с суперпластификатором С-3, но на 28 сутки твердения в составе с разработанной добавкой его содержание минимально.

Также можно проследить за уменьшением портландита, который вступает на реакцию с сульфатом алюминия.



◆ - этtringит

● - портландит

Рис.3 Рентгенограммы продуктов гидратации портландцементного камня
а) – цементный камень;

б) – цементный камень с суперпластификатором С-3 (1% от Ц);

в) – цементный камень с гальваническим шламом (2% от Ц);

г) – цементный камень с суперпластификатором С-3 и гальваническим шламом ГШ-1 (1:2) – 3%;

В итоге, показана эффективность введения ГШ-1 совместно с суперпластификатором С-3 в цементный камень, обусловленное синергизмом их совместного влияния на структурообразование.

В четвертой главе приводятся результаты исследования комплексного модификатора ГШС на физико-механические свойства цементных бетонов, влияния добавки на сокращение продолжительности тепловлажностной обработки.

Влияние дозировки ГШ-1 на прочность при сжатии и изгибе образцов-балочек 4x4x16 см, изготовленных из мелкозернистого бетона с цементно-песчаным соотношением 1:3, показано на рис. 4, 5.

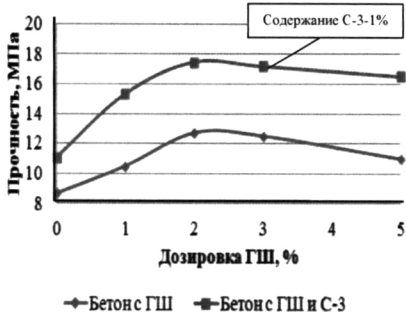


Рис.4 Прочность бетона при сжатии на 1 сутки твердения

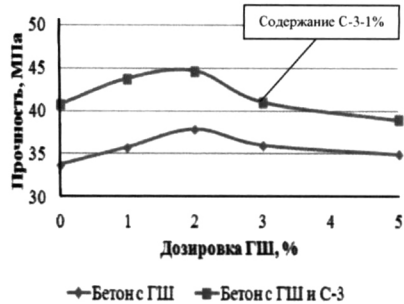


Рис.5 Прочность бетона при сжатии на 28 суток твердения

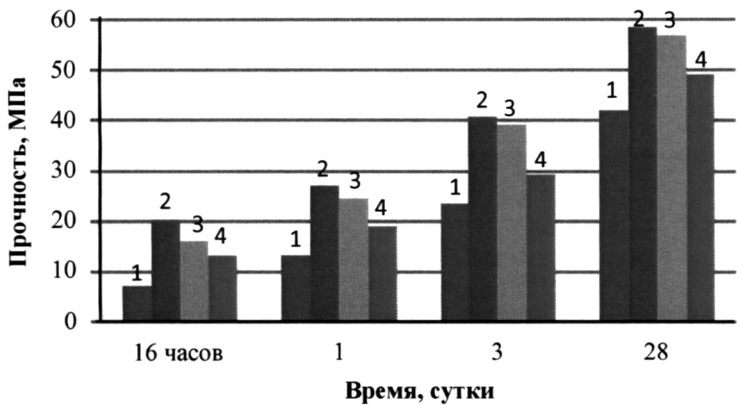
Из рис.4,5 видно, что введение ГШС до 2-3% увеличивает набор прочности мелкозернистого бетона в первые сутки; при большей концентрации прочность снижается. Кривая зависимости прочности бетона от содержания в нем бинарной добавки ГШС эквидистантна первой, но прирост прочности значительно больший. Концентрационные кривые 28-суточной прочности также имеют максимум при 2% содержании ГШС-1.

Таким образом, бинарная добавка ГШС обладает и ускоряющим и упрочняющим действием во все сроки твердения бетона.

Эффективность применения химических добавок в бетонах зависит не только от состава и вида добавок, но и от вида применяемого цемента, точнее, от его минералогического состава. Наибольший прирост прочности от введения разработанного комплексного ускорителя твердения, наблюдается у бетона на Ульяновском цементе – 120% прочности бездобавочного состава (т.е. в 2,2 раза), наименьший на Вольском цементе – 70%. Это связано с содержанием C_3A , которое в первом случае равно 8%, а во втором – 4%.

На эффективность комплексных ускорителей твердения влияет и водосодержание бетонных смесей. При применении комплекса ГШС прирост прочности в 1 сутки твердения в интервале подвижности от П1 до П5, практически не изменяется, что позволяет его применять при различных методах формирования железобетонных изделий.

Основным физико-механическим свойством тяжелого бетона, используемого как в сборном, так и в монолитном строительстве, является его прочность, поэтому её сравнительная оценка при использовании в составе бетона разработанной добавки необходима. Для сравнения были выбраны наиболее распространенные на рынке РТ комплексные ускорители твердения: Реламикс, Лигнопан Б2. Бетоны были изготовлены из равноподвижных смесей. Результаты в виде гистограмм представлены на рис.6.



■ 1 - контрольный ■ 2 - ГШС ■ 3 - Реламикс ■ 4 - Лигнопан Б2

Рис.6 Кинетика набора прочности модифицированного бетона.

Если сравнивать эффективность нашей добавки ГШС в равноподвижных смесях, то в возрасте 16 часов и 1 суток твердения она является самой эффективной. Прирост прочности через 16 часов составил 200%, а через 24 часа 130%, что очень важно при производстве железобетонных изделий в заводских условиях. Прочность бетона в 3-х суточном и марочном возрасте сравнима с аналогами, но остается всегда выше.

Так как применение комплексной добавки на основе шлама ГШ-1 и суперпластификатора С-3 ускоряет твердение, особенно в первые часы, исследована возможность сокращения с её помощью продолжительности ТВО.

Таблица 3

Влияние добавок на сокращение режимов тепловой обработки бетонов

Состав	Режимы, (час, °С)							
	3-3-6(80°С)-3		3-3-6(40°С)-3		3-3-0(80°С)-3		1,5-3-6(80°С)-3	
	Сжатие, МПа	Изгиб, МПа	Сжатие, МПа	Изгиб, МПа	Сжатие, МПа	Изгиб, МПа	Сжатие, МПа	Изгиб, МПа
Без добавки	58,9	7,29	41,7	6,33	40,4	6,37	30,3	4,21
С-3	71,8	7,54	51,1	6,87	40,3	5,95	21,4	3,15
ГШС	67,9	7,42	59,1	7,47	59,5	7,39	61,8	7,42
Гексалит	67,5	7,39	59,5	7,39	54,1	7,05	52,1	5,36

При пропаривании бетона по режиму «3-3-6(80°С)-3» (3 часа – предварительная выдержка, 3 часа – подъем температуры до 80°С, 6 – часов

изотермический прогрев при 80°C , 3 часа – спуск температуры до 20°C) образцы бездобавочного состава показали прочность 58,9 МПа, что составило 72 % от марочной прочности бетона; не меньшую прочность показывают образцы с разработанной добавкой, но при сокращении как температуры изотермической выдержки, так и при режиме без изотермической выдержки.

Исключение изотермической выдержки позволит осуществить 2 цикла оборачиваемости технологической оснастки в сутки при производстве бетонных и железобетонных изделий.

В пятой главе представлены результаты исследований долговечности модифицированного бетона, характеризуемой морозостойкостью, которая зависит от структуры порового пространства бетона. Влияние разработанного комплексного ускорителя твердения аналогов на показатели пористости мелкозернистого бетона представлены в табл.4, рис. 7.

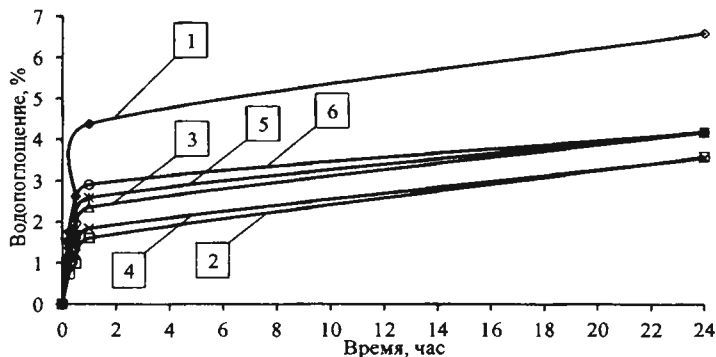


Рис.7 Кинетика водопоглощения мелкозернистого бетона
1-контрольный, 2-С-3, 3-ГШС, 4-Реламикс, 5-Гексалит, 6-Лигнопан Б2

Кинетика водопоглощения указанных образцов до 24 часов представлена на рис. 7, из которого видно, что бетон с ГШС обладает меньшей интенсивностью водонасыщения, чем бетон контрольного состава. Интенсивность водонасыщения с добавкой ГШС по отношению к контрольному составу на 1сут. уменьшается на 63%.

Таблица 4

Влияние добавок на пористость бетона

Состав бетона	Водопоглощение бетона, %	Показатель среднего радиуса капилляров (вспомогательный), λ_1	Показатель однородности размеров пор, α	Показатель среднего радиуса капилляров, λ
Контрольный	9,2	1,8	0,6	2,7
С-3	6,2	1,38	0,93	1,42
ГШС	6,4	1,8	0,93	1,87
Реламикс	6,2	1,47	0,75	1,65
Гексалит	6,5	2,05	0,7	2,8
Лигнопан Б2	7,0	1,86	0,57	2,95

Согласно экспериментальным данным для бетона с ГШС в сравнении с бетоном без добавок характерна меньшая интегральная пористость (6,4 %) по сравнению с контрольным (9,2%), хотя и большая чем с добавками суперпластификатора С-3 и Реламикс (6,2%). Это указывает на меньший суммарный объем всех пор и капилляров, сообщающихся с поверхностью образца и между собой.

Показатель среднего размера открытых капиллярных пор λ , характеризующий предел отношений ускорения процесса водопоглощения к его скорости для бетона с ГШС в сравнении с бетоном без добавок, уменьшился на 45%. Наибольшей однородностью размеров открытых капиллярных пор обладает бетон с ГШС и С-3 ($\alpha = 0,93$).

На основе результатов расчета показателей пористости (табл. 4) можно заключить, что ГШС в составе бетона снижает диаметр сообщающихся капилляров, так как водонасыщение проходит менее интенсивно, чем у бетона без добавок. Вероятно, это связано с быстрым выделением алюмосиликатных новообразований при взаимодействии ГШ-1 с минералами цемента, что быстро закупоривает капилляры бетона, препятствуя проникновению воды. Это явление усиливается при совместном введении ГШ и суперпластификатора С-3, который за счет снижения свободной воды в бетоне дополнительно снижает его пористость.

Оценка морозостойкости бетона с разработанной добавкой показала повышение с марки F100 до F300; увеличилась также и водонепроницаемость с W4 до W8.

Проведена оценка количественных критериев эффективности химических добавок. Результаты расчетов представлены в табл. 5.

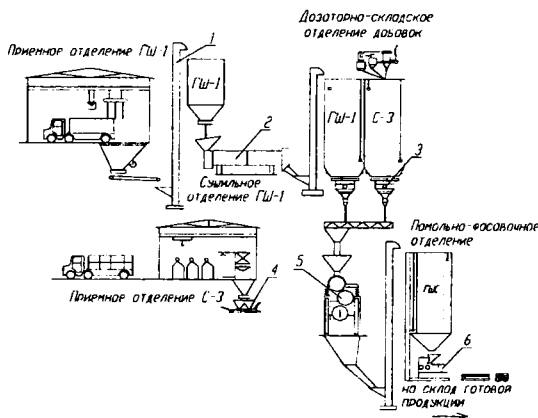
Таблица 5

Критерии эффективности добавок

Добавка	Показатель активности цемента	Показатель водоредуцирования	Цена за 1 кг, руб	Дозировка относительно цемента	Критерий прочности	Критерий экономического эффекта
Без добавки	1	1	0	0	0	0
С-3	0,97	0,75	52	0,01	0,27	0,28
ГШС	0,91	0,82	25	0,03	0,33	0,47
Реламикс	0,92	0,73	58	0,015	0,31	0,09
Гексалит	0,94	0,82	30	0,033	0,22	0,09
Лигнопан Б2	0,95	0,86	42	0,015	0,18	0,18

Из табл. 5 видно, что наибольший экономический эффект достигается при применении комплексного ускорителя на основе гальванического шлама, чей критерий экономической эффективности составил 0,47. Для достижения максимальной прочности бетона использование добавки ГШС наиболее эффективно.

На основе полученных результатов разработана технологическая схема производства комплексного ускорителя, проект технологического регламента на производство добавки и проект технических условий (ТУ 5870-008-02069622-2012).



Технологическая схема производства комплексной добавки (рис.8) достаточно проста и состоит из: приемных отделений для гальванического шлама и суперпластификатора С-3, отделения для сушки ГШ-1, дозаторного отделения компонентов и помольно-фасовочного отделения. Сушка ГШ-1 осуществляется в сушильном барабане СБУ-2,0-7, помол в вибрационной мельнице МВ-3 до удельной поверхности 700-750 кг/м².

Рис.8 Технологическая схема
1-элеватор, 2-сушильный барабан СБУ-2,0-7,
3-дозатор добавок ВДБ500,
4-пневмотранспортер, 5-вибрационная мельница
МВ-3, 6-фасовочная установка ФШПА-1К

Комплексный ускоритель твердения ГШС на основе гальванического алюмошлама был использован на ООО «Эльбрус-К» в г.Казань при

производстве бетонных изделий – плитка тротуарная типа «кирпич» в количестве 2500 шт. (50 м²). Использование добавки ГШС позволило снизить стоимость 1 м³ бетона на 315 рублей с учетом стоимости цены на добавку.

Таким образом, разработаны физико – химические и технологические основы получения и применения комплексного ускорителя твердения цементных бетонов на основе гальванического шлама, который по главным техническим показателям превосходит аналогичные модификаторы.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1) На основе анализа отечественной и зарубежной литературы и последующей экспериментальной проверки обоснована возможность применения гальванического алюмошлама как компонента комплексного ускорителя твердения цементных бетонов.

2) Установлено, что гальванический алюмошлам позволяет ускорить набор пластической прочности цементного теста в 2 раза, ускорить тепловыделение на 5 часов с увеличением температуры на 5 °С, увеличить прочность цементного камня в возрасте 1 суток на 30%, в возрасте 28 суток на 25%. Выявлен синергетический эффект совместного влияния бинарной смеси гальванического шлама с суперпластификатором С-3 на ускорение сроков схватывания цементного теста.

3) Установлено, что введение гальванического шлама ГШ-1 в цемент увеличивает долю этtringита в возрасте 1 суток относительно бездобавочного состава на 15%, введение же комплексной добавки (ГШС) увеличивает долю этtringита относительно состава с суперпластификатором С-3 на 60% в первые сутки твердения. На 28 суток твердения содержание этtringита в образце с добавкой ГШС наименьшее, по сравнению с бездобавочным составом и составом с С-3. Содержание же портландита в цементном камне при использовании гальванического шлама на 23% меньше по сравнению с бездобавочным составом, на 28 суток эта разница составляет 15%; при использовании же ГШС снижение портландита составляет 27% и 25% на 1 и 28 суток твердения, соответственно.

4) Разработан состав комплексного ускорителя твердения ГШС на основе гальванического алюмошлама ГШ-1 и суперпластификатора С-3 в соотношении 2:1, позволяющий увеличить прочность бетона в возрасте 16 часов и 1 суток на 200% и 130%, соответственно, при дозировке 3% от массы цемента.

5) Установлено, что введение комплексной добавки в состав цементных бетонов позволяет снизить водопотребность бетонной смеси на 20-25%, повысить марочную прочность бетона на 40-50%, увеличить морозостойкость с F100 до F300 и водонепроницаемость с W4 до W8.

6) Установлено влияние комплексного ускорителя твердения на характер пористости цементных бетонов. Показано, что интегральная пористость бетона уменьшилась на 40%, что указывает на меньший суммарный

объем всех пор и капилляров, сообщающихся с поверхностью образца и между собой, средний размер открытых капиллярных пор уменьшился на 45%, показатель однородности размеров открытых капиллярных пор увеличился на 50%.

7) Разработана технология полученного комплексного ускорителя твердения, включающая в себя предварительную сушку гальванического алюмошлама и его совместный помол с суперпластификатором С-3 для уменьшения дисперсности ГПШ, вследствие чего увеличивается реакционная способность ГПШ.

8) Результаты исследований использованы при выпуске опытно-промышленной партии тротуарной плитки из мелкозернистого бетона класса В30 на производственной базе ООО «Эльбрус-К» (г.Казань).

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1) Морозов Н.М., Хозин В.Г., Кондратьев В.В., Степанов С.В. Ускоритель твердения на основе гальванического шлама // Международный сборник научных трудов «Прогрессивные материалы и технологии в современном строительстве». – Новосибирск, 2007-2008. – С.92-94.

2) Степанов С.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Гальванический шлак как эффективный компонент противоморозной добавки // Третья всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. - Пенза, 2008. – С.138-140.

3) Степанов С.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Разработка состава противоморозной добавки и технологии ее получения // Инновационные технологии в проектировании и производстве изделий машиностроения (ИГМ-2008). Материалы III Международной научно-практической конференции. Казань, «Новое знание», 2008. – С.143-145.

4) Морозов Н.М., Хозин В.Г., Боровских И.В., Степанов С.В. Высокопрочные цементные бетоны для дорожного строительства. // Строительные материалы, 2009, №11. – С.15-17.

5) Морозов Н.М., Степанов С.В., Хозин В.Г., Аскаров И.Р. Влияние комплексного ускорителя твердения бетона на основе гальванического шлама на свойства бетонных смесей // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов. Материалы IV Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых учёных – Пенза, 2009. – с. 87-90.

6) Степанов С.В., Аскаров И.Р., Козлов Р.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Тепловыделение цемента при отрицательной температуре в присутствии химических добавок // Международный сборник научных трудов «Экология и новые технологии в строительном материаловедении». – Новосибирск, 2010 – С.21-23.

7) С.В. Степанов, Н.М. Морозов, В.Г. Хозин Влияние комплексного модификатора на основе гальванического шлама на свойства цементных композиций в ранние сроки твердения // Материалы Всероссийской научно-

практической конференции «Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблемы и перспективы развития» Челябинск, 2010 – С.47-49.

8) Степанов С.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Влияние длительного хранения порошкообразных добавок на их эффективность // Теория и практика повышения эффективности строительных материалов. Материалы V Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых учёных – Пенза, 2010. – с. 249-251.

9) Степанов С.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Комплексный ускоритель твердения на основе гальванического шлама для цементных бетонов // Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей. Сборник докладов – Москва, Экспоцентр 2010. – с.43-46.

10) Хозин В.Г., Морозов Н.М., Степанов С.В. Влияние гальванического шлама на процессы твердения цементных композиций. // Цемент и его применение, 2011, №3. – С.129-131.

11) Красникова Н.М., Степанов С.В., Морозов Н.М. Влияние пластифицирующих добавок на свойства песчаных бетонов. Materiały VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Aktualne problemy nowoczesnych nauk-2011» Volume 25. Matematyka. Fizyka. Budownictwo I architektura.: Przemysł. Nauka I studia – S.47-51.

12) Степанов С.В., Исмагилов И.И., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Использование гальванического шлама для сокращения тепловлажностной обработки при производстве железобетонных и бетонных изделий // Проблемы рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды (Экологические и правовые аспекты): Материалы II Международной научно-практической конференции. Махачкала: АЛЕФ, 2011. – С. 82-86.

13) Хозин В.Г., Морозов Н.М., Степанов С.В. Комплексный ускоритель твердения на основе гальванического шлама для цементных бетонов. // Технологии бетонов, 2011, №7-8. – С. 24-26.

Корректурa автора

Подписано к печати «10» «04» 2012 г. Формат 60х84/16 Печать RISO

Объем 1, п.л.

Заказ № 191

Тираж 100 экз.

ПМО КГАСУ

420043, Казань, ул. Зеленая, 1